第28卷 第3期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.3
2016年5月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY May 2016

退火对电沉积纳米晶镍在不同腐蚀液中耐蚀性影响的研究

李 娟 张彩丽 刘 颖 董 楠 何 燕 许 航 韩培德

太原理工大学材料科学与工程学院 新材料界面科学与工程教育部重点实验室 太原 030024

摘要: 采用直流电沉积法制备纳米晶Ni镀层,通过电化学法研究了不同热处理温度下电沉积纳米晶镍的耐蚀性。结果表明:电沉积纳米晶镍在200 ℃以下退火,晶粒尺寸变化不明显,300 ℃退火后,晶粒显著增大,但尺寸仍为纳米级;电沉积纳米晶镍经过200和300 ℃的退火处理,有利于改善抗高浓度NaOH和NaCl腐蚀液腐蚀的能力;纳米晶镍在NaOH和NaCl腐蚀液中的耐蚀性能不同,Cl^-对纳米晶镍的腐蚀性远高于OH^-腐蚀。

关键词: 纳米晶镍 热处理温度 耐蚀性 腐蚀液 浓度

中图分类号: TF764 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)03-0235-06

Effect of Annealing Treatment on Corrosion Resistance in Solutions of NaCl and NaOH for Electrodeposited Nanocrystalline Nickel Films

LI Juan, ZHANG Caili, LIU Ying, DONG Nan, HE Yan, XU Hang, HAN Peide

Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyan 030024, China

Abstract: Nanocrystalline nickel films on Cu plate were prepared by direct current electrodeposition and then post-annealled at 200 ℃ and 300 ℃ respectively. The effect of annealing treatment on corrosion performance of the films in solutions with different amount of NaCl and NaOH was examined. Results showed that the grain size changed little for the nanocrystalline nickel film annealed at 200 ℃, while the grain size increased significantly after annealing at 300 ℃, but which is still nano-sized; after annealing at 200 and 300 ℃, the corrosion resistance of the nanocrystalline nickel film was enhanced significantly in solutions with high concentration of NaCl and NaOH; however, the nanocrystalline nickel film exhibited different corrosion behavior in the solutions of NaCl and NaOH respectively, while Cl^- exhibited much stronger corrosivity rather than OH^-.

Key words: nanocrystalline nickel, annealing temperature, corrosion resistance, corrosion solution, concentration

1 前言

晶粒尺寸小于100 nm的多晶材料为纳米晶材料[1,2],通常以块体结构或薄膜的形式存在,并且由于其改进的物理、化学、力学性能而在各个领域变得越来越重要[3,4]。其中纳米晶镍材料受到了广泛的关注,因为其可以改善表面性能如硬度、腐蚀和磨损性能以及磁学特性[5-8]。制备纳米晶镀层有很多方法,

定稿日期: 2015-05-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51371123),高等学校博士学科点博导基金项目 (20131402110003) 和山西省自然科学基金项目 (2014011002) 资助

作者简介: 李娟,女,1987年生,硕士生

通信作者: 韩培德,E-mail: hanpeide@126.com,研究方向为金属微观结构与性能、计算材料学

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.156

如电沉积、脉冲激光沉积、化学气相沉积和热喷涂等，其中电化学沉积是一种常见的、方便经济的制备纯金属、合金和复合材料的纳米晶镀层的方法[9]。

在已经研究的多种电沉积纳米晶材料中，纳米晶体镍及其合金是研究的重要方向之一[10-13]，主要集中在电沉积工艺、组织结构、磁学、力学性能及变形机理等方面[14,15]。由于纳米材料的晶粒腐蚀行为与其自身的结构特点密切相关，因而晶粒尺寸缩小到纳米级别的金属材料的腐蚀行为必然会与传统粗晶材料有所不同。鉴于材料的腐蚀行为将直接影响其在使役环境中的广泛使用和性能的有效发挥，因此，纳米晶金属材料的腐蚀行为研究已成为材料研究领域的一个热点话题。纳米材料具有大量的晶界和细小颗粒，导致尺度及微观结构都有别于传统粗晶材料，而对其腐蚀特性的研究虽然取得了一些有意义的研究结果，但是在腐蚀机理方面还存在争议[16]。Wang等[17]的研究表明，纳米晶Co在NaOH或NaCl溶液中因其高密度晶界，易于形成钝化膜，与微晶Co相比具有更好的耐蚀性；在HCl或H_2SO_4溶液中，纳米晶Co不易形成钝化膜，此时的高密度晶界实际上是提供了优先腐蚀的活性点。有趣的是，Lu等[18]的研究发现，纳米晶Cu-20Zr在HCl溶液中虽然表现为活性溶解，但是其耐蚀性反而比相同成分的铸态合金要好。可见纳米结构与耐蚀性间关系较为复杂，腐蚀体系、晶粒尺度、组织结构都有不同的影响，尤其不同退火温度对纳米晶镍耐蚀性的影响有待深入研究。在本文中，通过直流电沉积法制备出纳米晶镍镀层，然后在不同热处理温度下退火处理，进而分析其在不同腐蚀液中耐蚀性能。

2 实验方法

电沉积过程中采用改进的Watts镀液，镀液中主要成分是硫酸镍 (~280 g/L镀液主盐)，氯化钠 (~16 g/L阳极活化剂)，硼酸 (~35 g/L pH缓冲剂)。所用化学试剂均为分析纯试剂。调节水浴锅温度为50 ℃，采用3%的硫酸和5%的NaOH稀溶液调节镀液的pH值为5.0。电镀前对阳极镍板和阴极铜片进行镀前处理：将阳极镍板 (99.9%) 用洗洁精清洗去油污，再用10%盐酸活化，用去离子水清洗，再用乙醇溶液超声洗涤15 min，去离子水再次洗涤后装入干净丙纶袋中放入电镀槽中；阴极选择单面抛光的铜片，用10%盐酸酸洗，去离子水冲洗后，再放入乙醇溶液中超声洗涤，再用去离子水清洗，带电入槽。阴阳极面积比保持在1∶2左右，距离为3~5 cm。镀液使用前要过滤数次，并电解提纯48 h以上，提纯时电流密度选为0.1 A/dm^2。镀液中加入适量的润湿剂 (十二烷基苯磺酸钠) 0.1 g/L以及光亮剂 (1、4-丁炔二醇) 为0.7 g/L，主要通过调节电流密度范围0.5~4.0 A/dm^{2}以及糖精浓度范围为0~4 g/L得到所需的纳米晶镍样品。

将纳米晶镍镀层采用线切割机加工成尺寸为10 mm×10 mm×0.1 mm的正方形试样采用KSL-1200X箱式炉，在200和300 ℃进行2 h退火处理。将经热处理的试样背面连接铜导线，除测试面外均用环氧树脂进行封装，留出工作面积为1 cm^2，为了尽量减少缝隙腐蚀，试样四周与环氧树脂的结合界面用松香石蜡进行填充，经240#，400#，600#，800#，1200#，1500#及2000#水砂纸逐级打磨至镜面光亮，然后用丙酮、酒精清洗、经去离子水冲洗干净并吹干，置于干燥箱中24 h备用。

纳米晶镍的物相和晶体取向通过D/max2500型X射线衍射仪 (XRD) 进行表征，实验条件选择Co靶，K_α射线 (λ=17.889 nm)，电子加速电压36 kV，电流30 mA，衍射角2θ扫描范围为10~90°，扫描速度与步长分别为2°/min和0.02°。平均晶粒尺寸使用谢乐公式进行计算。

采用CS350电化学工作站进行电化学测试。在电化学腐蚀实验中，腐蚀介质分别为NaOH和NaCl，NaOH浓度为1%，10%和20%(质量分数)，NaCl浓度为3.5%，5%和7%水溶液。为了减小误差，每一个测量要重复测量两次。在实验进行前为了稳定开路电压，待测试样要浸入腐蚀介质中10 min。再进行极化曲线的测试，其测量参数为：测量范围从-200 mV (相对开路) 开始向阳极方向扫描到1 mV (相对参比电极) 停止，扫描速率为2 mV/s。整个实验在室温下进行。腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (I_{corr}) 值在阳极和阴极极化曲线图中直接用仪器所配软件通过Tafel曲线外推法拟合得到。电化学阻抗谱测试均在自腐蚀电位E_{corr}室温下进行，所加电位为10 mV，一般认为此电压不会对组织造成影响，是一种无损检测，频率扫描范围为10^5~10^{-2} Hz，实验完成后采用Zview分析软件对阻抗数据进行电化学等效电路参数拟合。对腐蚀后的试样进行金相显微组织观察。

3 结果与讨论

3.1 微观结构的分析

图1为不同温度退火处理的纳米晶镍的XRD谱。纳米尺度材料，温度升高过程中，其结构会发生变化，从亚稳态向稳态转变，最后变为粗晶材料[19]。但是，只有达到一定的温度，纳米晶材料才会发生晶粒长大的现象。Klement等[20]发现纳米材料晶粒尺寸在约10 nm左右时，晶粒正常长大的温度在

300 ℃左右。从图1可以看出，纳米晶镍经过不同的退火过程，只可以观察到单一的fcc-Ni相，说明整个过程结构并没有发生变化。退火处理前后镍纳米晶在 (111) 以及 (200) 面的衍射峰宽度没有明显的变化，结合谢乐公式计算其晶粒尺寸，发现纳米晶镍材料初始晶粒尺寸为9.73 nm，在经过200和300 ℃退火2 h后，其晶粒尺寸分别达到12.56和19.25 nm，说明说明200 ℃以下退火，晶粒尺寸变化不明显，起到了去除内部应力的作用，300 ℃退火时，晶粒尺寸较退火前显著增大，但尺寸仍为纳米级，与文献[20]的实验结论相一致。

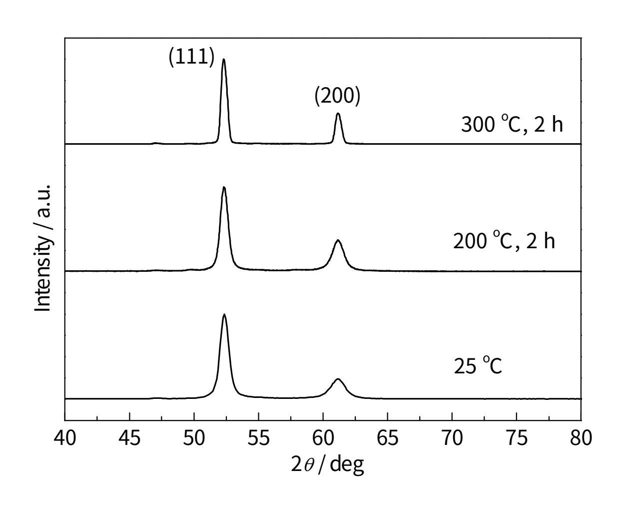


图1 不同热处理温度的纳米晶镍的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of NC nickel at different heated treatment temperature

3.2 在NaCl腐蚀液中的耐蚀性研究

图2所示为不同温度退火后纳米晶镍在3.5 %, 5.0%和 7.0%NaCl溶液中的极化曲线。从图2中相同温度下退火后不同浓度NaCl溶液所做的电化学腐蚀的腐蚀电位变化来看，同一温度下，NaCl溶液浓度对腐蚀电位数值的影响不明显，腐蚀电位均很接近；从图2a和b对比来看，室温和200 ℃条件下退火后，电沉积纳米晶镍处于3种浓度的NaCl溶液中均产生了钝化现象，但是当退火温度为300 ℃时，3种浓度所对应的极化曲线中钝化现象不明显。在阻抗谱的整个频率范围内，只有近似半圆的容抗弧，其与电化学过程中的电荷转移以及物质传输有关。在整个电化学过程中，电解液中金属原子得失电子的

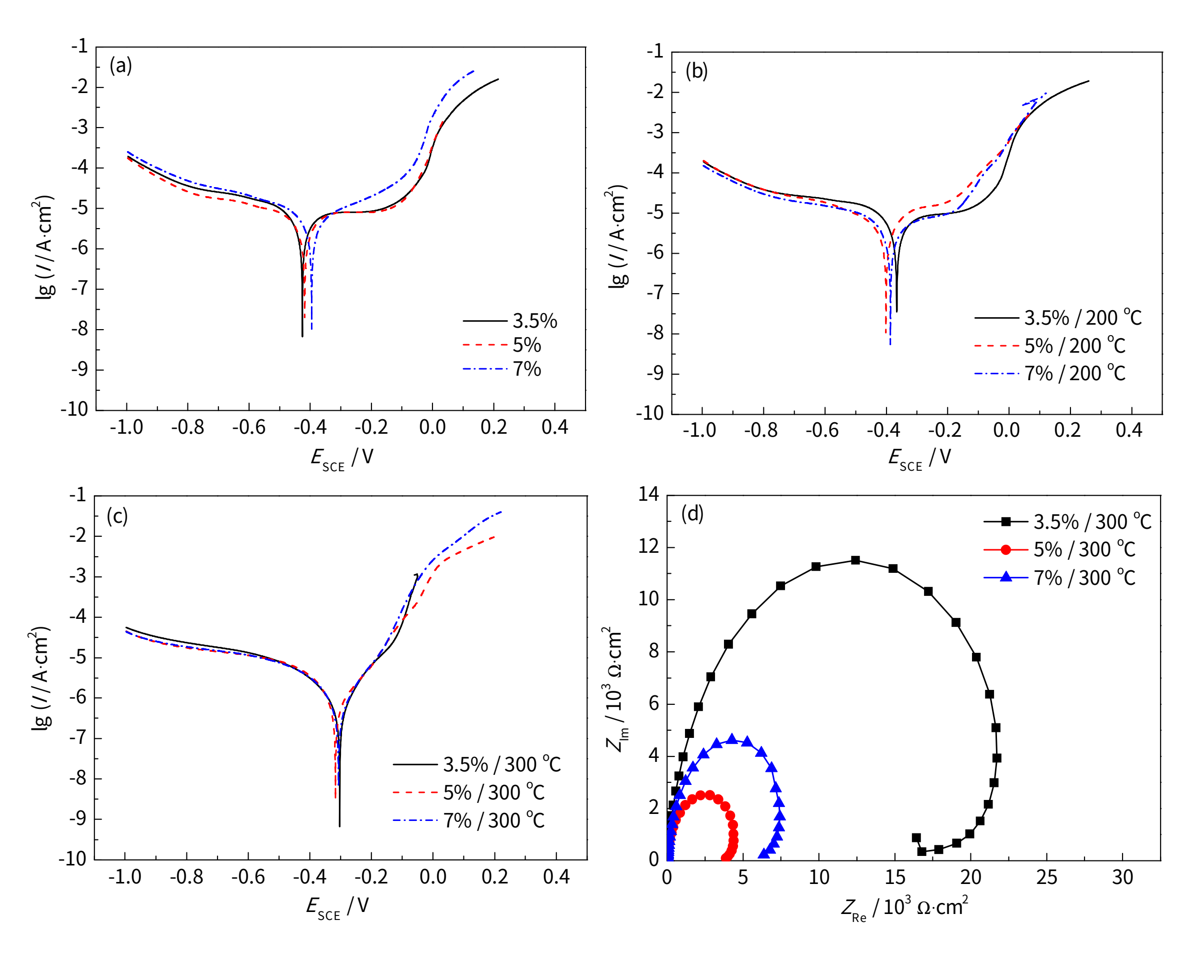


图2 不同温度退火后纳米晶镍在3种NaCl溶液中的极化曲线和阻抗谱

Fig.2 Potentiodynamic polarization curves at 25 ℃ (a), 200 ℃ (b), 300 ℃ (c) and Nyquist impedance plots (d) of NC Ni at constant heated treatment temperature in 3.5%, 5%, 7%NaCl solutions

能力用电荷转移电阻来表征，电阻值越大表示原子得失电子越困难，而容抗弧半径越大表明电阻值越大，代表耐蚀性越好。从图2d电沉积纳米晶镍在300 ℃退火后的阻抗谱来看，NaCl溶液浓度为3.5%时，对应的容抗弧的半径最大，耐蚀性最好，而其他两个5.0%，7.0%浓度下，其容抗弧的半径要小于3.5%时的容抗弧半径，表明3.5%条件下，纳米晶镍表面形成钝化膜的表面质量仍然优于其他两个浓度下所形成的钝化膜。图3为在25，200和300 ℃下退火处理的电沉积纳米晶镍在浓度为3.5%，5.0%和7.0%NaCl中的腐蚀电位和腐蚀电流变化曲线，可以看到，电沉积纳米晶镍在3.5%，5.0%和7.0%NaCl溶液中，随着腐蚀液浓度的增加呈现出耐蚀性下降的趋势，但是经过200和300 ℃退火后的试样，在5.0%，7.0%NaCl溶液中的耐蚀性能有所改善，即耐高浓度腐蚀液腐蚀的能力增强。由图1中XRD谱来看，200和300 ℃退火可以适当使得电沉积纳米晶镍晶粒尺寸增加，同时也使得沉积过程中产生的内应力消除，说明通过热处理改善电沉积纳米晶镍内部的内应力和晶粒尺寸可以调节其耐蚀性能。

3.3 在NaOH腐蚀液中的耐蚀性研究

图4所示为不同温度下退火后纳米晶镍在1%，10%和20%NaOH溶液中的极化曲线和阻抗谱。从相同温度下不同浓度NaOH溶液中的腐蚀电位变化来看，同一温度下，NaOH溶液浓度对腐蚀电位数值的影响非常明显，高浓度腐蚀液作用下腐蚀电位明显降低；对比图4a~c，可以看出，室温、200和300 ℃条件下，电沉积纳米晶镍处于3种浓度的NaOH溶液中均产生了钝化现象。从图4d电沉积纳米晶镍在300 ℃退火后的阻抗谱来看，NaOH溶液浓度为1%时，对应的容抗弧的半径最大，耐蚀性最好，而高浓度的10%，20%NaOH溶液中纳米晶镍表面形成钝化膜的能力弱于低浓度，但是由1%和10%对比来看，300 ℃退火处理有利于改善电沉积纳米晶镍表面钝化膜的表面质量，提高抗较高浓度NaOH溶液腐蚀能力。

图5为在3种温度下热处理后的电沉积纳米晶镍在浓度为1%，10%和20%的NaOH溶液中电化学腐蚀测试时，对应的腐蚀电位和腐蚀电流变化曲线，可以看到，电沉积纳米晶镍在1%，10%和20% NaOH溶液中耐蚀性能与在NaCl溶液中相似，随着腐蚀液浓度的增加呈现出耐蚀性下降的趋势。同样经过200和300 ℃退火后的试样，在1%，10%和20% NaOH溶液中的耐蚀性能的改善较NaCl溶液中耐蚀性的改善更为显著，即退火处理提高了电沉积纳米晶镍耐高浓度NaOH腐蚀液腐蚀的能力。

3.4 腐蚀后表面形貌观察

纳米晶镍在腐蚀前以及在3.5%NaCl和1% NaOH溶液中电化学腐蚀后的试样表面产生的点蚀坑形貌如图6所示。可以看到，在腐蚀前的试样表面很光滑，平整；纳米镍在NaCl溶液中电化学腐蚀后的表面腐蚀坑的尺寸较大且数目也多，而在NaOH溶液中电化学腐蚀后，表面形成的腐蚀坑尺寸明显变小。结合图2和图4结果来看，这与在OH^-离子环境中形成钝化膜的能力比在Cl^-环境中更强相关联。在NaOH腐蚀液中比在NaCl腐蚀液中更容易形成钝化膜，因而起到保护表面不易受到浸蚀的作用，也即Cl^-对Ni的腐蚀性远大于OH^-，与电化学过程中纳米晶镍表层钝化膜的形成与溶解紧密相关。

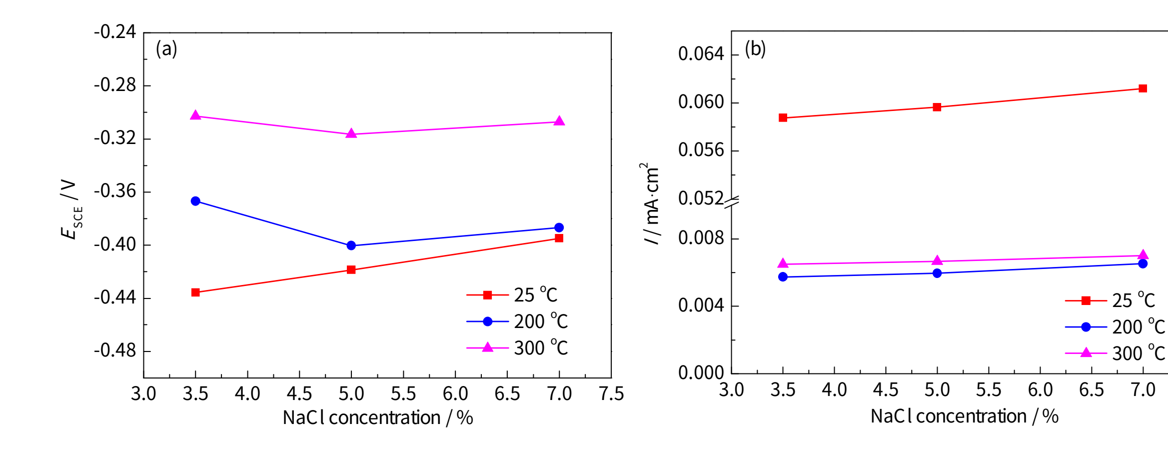


图3 纳米晶镍在NaCl溶液中随腐蚀液浓度变化的腐蚀电位和腐蚀电流值

Fig.3 Corrosion potential (a) and corrosion current density values (b) as a function of the concentration of corrosion solution of NC Ni in NaCl solutions

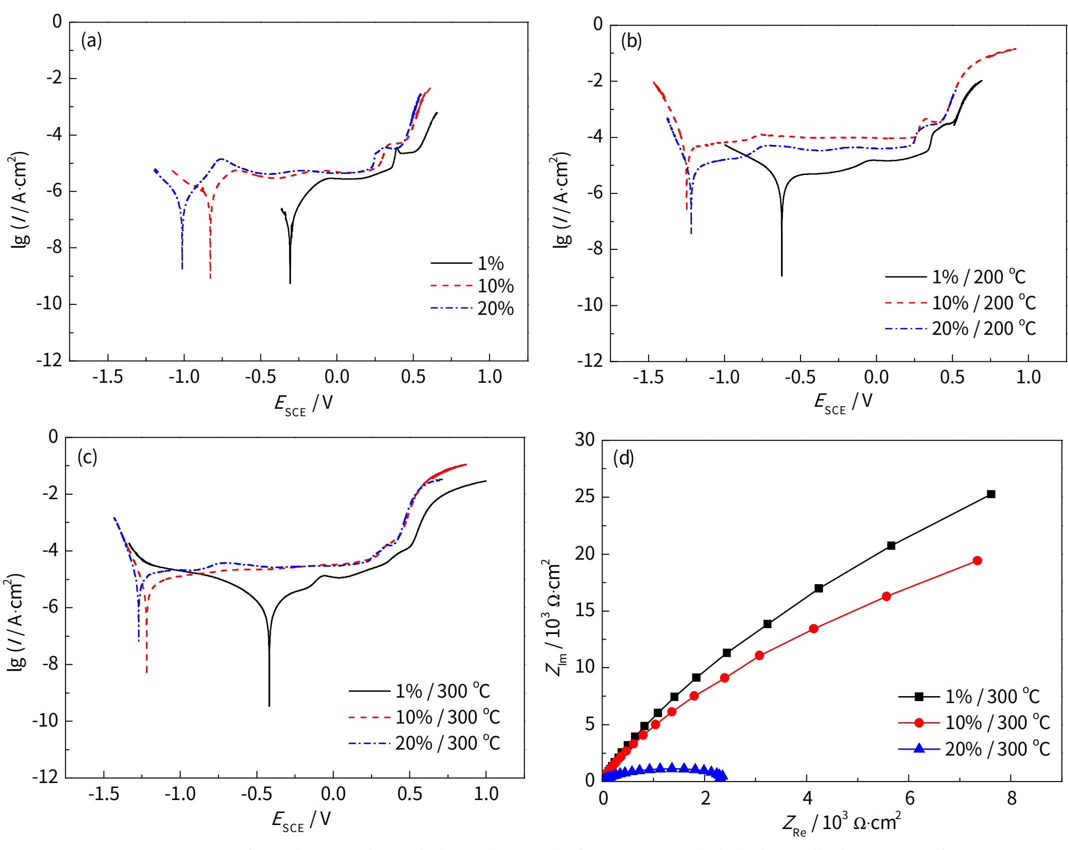


图4 不同温度退火后纳米晶镍在3种不同浓度NaOH溶液中的极化曲线和阻抗谱

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves at 25℃ (a), 200 ℃ (b), 300 ℃ (c) and Nyquist impedance plots (d) of NC Ni in 1%, 10% and 20%NaOH solutions

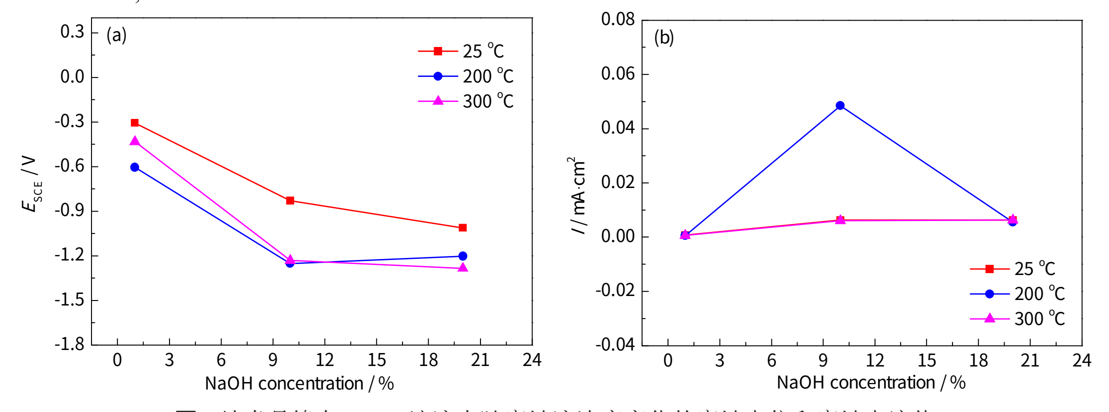


图5 纳米晶镍在NaOH溶液中随腐蚀液浓度变化的腐蚀电位和腐蚀电流值

Fig.5 Corrosion potential (a) and corrosion current density values (b) as a function of the concentration of corrosion solution of NC Ni in NaOH solution

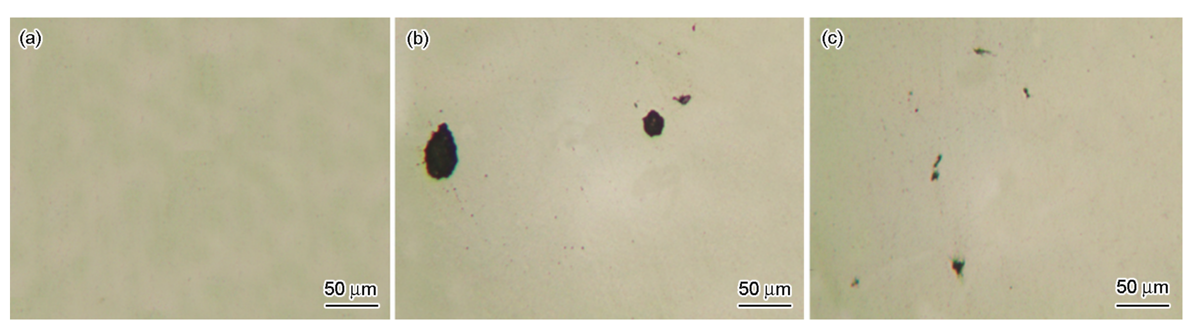
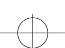


图6 纳米晶镍在腐蚀前及3.5%NaCl和1%NaOH溶液中腐蚀后的试样表面形貌

Fig.6 Optical microstructures of corrosion traces of the samples before corrosion (a) and after corrosion in 3.5%NaCl solution (b) and 1%NaOH solution (c)





4 结论

(1) 电沉积纳米晶镍在200 ℃以下退火，晶粒尺寸变化不明显，300 ℃退火后，晶粒显著增大，约为室温时的2倍，但尺寸仍为纳米级。

(2) 电沉积纳米晶镍经过200和300 ℃的退火处理，起到了消除内应力的作用，而300 ℃时同时使晶粒尺寸长大，均有利于改善抗高浓度NaOH和NaCl腐蚀液腐蚀的能力。

(3) 纳米晶镍在NaOH和NaCl腐蚀液中的钝化膜的能力及耐蚀性不同，由于纳米晶镍在OH^-中比在Cl^-中更易生成钝化膜，所以Cl^-对纳米晶镍的腐蚀性远高于OH^-的腐蚀性。

参考文献

[1] Suryanarayana C, Koch C C. Nanocrystalline materials-current research and future direction [J]. Hyperfine Interact., 2000, 130: 5

[2] Shen Y F, Xue W Y, Wang Y D, et al. Mechanical properties of nanocrystalline nickel films deposited by pulse plating [J]. Surf. Coat. Technol., 2008, 202: 5140

[3] Koch C C. Structural nanocrystalline materials: An overview [J]. J. Mater. Sci., 2007, 42: 1403

[4] Mishra R, Basu B, Balasubramaniam R. Effect of grain size on the tribological behavior of nanocrystalline nickel [J]. Mater. Sci. Eng., 2004, A373: 370

[5] Ul-Hamid A, Dafalla H, Quddus A, et al. Microstructure and surface mechanical properties of pulse electrodeposited nickel [J]. Appl. Surf. Sci., 2011, 257: 9251

[6] Hoyos B A, Ossa L A, Rendon M C. Rectangular wave current effect on plated nickel hardness [J]. Lat. Am. Appl. Res., 2008, 38: 73

[7] Sadiku-Agboola O, Sadiku E R, Ojo O I, et al. Influence of operation parameters on metal deposition in bright nickel-plating process [J]. Port. Electrochim. Acta, 2011, 29(2): 91

[8] Nasirpouri F, Nogaret A, Atkinson D, et al. Itinerant electron transport in microscopically inhomogeneous magnetic fields [J]. J. Magn. Magn. Mater., 2006, 299: 356

[9] Nasirpouri F, Janjan S M, Peighambari S M, et al. Refinement of electrodeposition mechanism for fabrication of thin nickel films on n-type silicon (1 1 1) [J]. J. Electroanal. Chem, 2013: 709, 136

[10] Cziráki Á, Fogarassy B, Geröcs I, et al. Microstructure and growth of electrodeposited nanocrystalline nickel foils [J]. J. Mater. Sci., 1994, 29: 771

[11] Cziráki Á, Tonkovics Z, Geröcs I, et al. Thermal stability of nanocrystalline nickel electrodeposits: Differential scanning calorimetry, transmission electron microscopy and magnetic studies [J]. Mater. Sci. Eng., 1994, A179/180: 531

[12] Bakonyi I, Tóth-Kádár E, Tarnóczi T, et al. Structure and properties of fine-grained electrodeposited nickel [J]. Nanostruct. Mater., 1993, 3: 155

[13] Lauer St, Guan Z, Wolf H, et al. Local magnetic properties of nanocrystalline Ni and Pd-Fe [J]. Nanostruct. Mater., 1999, 12: 955

[14] Aus M J, Szpunar B, El-Sherik A M, et al. Magnetic properties of bulk nanocrystalline nickel [J]. Scr. Metall. Mater., 1992, 27: 1639

[15] Wolf H, Guan Z, Li X, et al. Magnetic properties of grain boundariesof nanocrystalline Ni and of Ni precipitates in nanocrystalline Ni-Cu alloys [J]. Hyperfine Interact., 2001, 136/137: 281

[16] Gao Y, Zhen Z J, Zhu M, et al. Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni-P and Ni-W-P alloys with various structures [J]. Mater. Sci. Eng. 2004, A381: 98

[17] Wang L P, Lin Y M, Zeng Z X, et al. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline Co coatings explained by higher grain boundary density [J]. Electrochim. Acta. 2007, 52: 4342

[18] Lu H B, Li Y, Wang F H. Improved corrosion behavior of nanocrystalline Cu-20Zr films in HCl solution [J]. Thin Solid Films [J]. 2006, 510: 197

[19] 卢柯. 纳米晶体材料的研究进展 [J]. 中国科学基金, 1994, 4: 245

[20] Klement U, Erb U, El-Sherik A M, et al. Thermal stability of nanocrystalline Ni [J]. Mater. Sci. Eng., 1995, A203: 177

